

## § 2.1. Идеальный газ. Параметры состояния.

Под *системой* в молекулярной физике понимают совокупность тел или частиц, которые находятся *при определенных* внешних условиях и их состояние характеризуется *определенными* физическими величинами.

Наиболее распространенной системой в молекулярной физике является совокупность молекул идеального газа.

*Идеальным газом* называется газ, молекулы которого можно считать материальными точками, которые хаотически движутся и взаимодействуют между собой и со стенками сосуда только при непосредственных столкновениях (энергией взаимодействия между молекулами пренебрегают). Следовательно, идеальный газ – газ, в котором собственным объемом молекул и межмолекулярным взаимодействием можно пренебречь.

Газ рассматривают как идеальный, если он достаточно нагрет и разрежен (малая плотность). С хорошей точностью могут рассматриваться как идеальные газы  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$  в атмосфере при нормальных условиях. Особенно близки по своим свойствам к идеальному газу  $He$  и  $H_2$ .

*Основными параметрами*, которые характеризуют состояние системы (идеальный газ), являются *давление, объем и температура* ( $P, V, T$ ). В зависимости от этих параметров система может находиться как в *равновесном*, так и в *неравновесном* состоянии.

Если параметры системы ( $P, T, V$ ), характеризующие ее состояние, с течением времени не изменяются или их градиенты ничтожно малы, то говорят, что система находится в равновесном состоянии. При несоблюдении этих условий состояние системы будет неравновесным. Равновесное состояние является наиболее вероятностным состоянием. Неравновесное состояние, благодаря самопроизвольно протекающим процессам, по истечении некоторого времени приходит в равновесное состояние. Например, если в пределах какого-то объема неодинакова, например температура газа, то он будет находиться в неравновесном состоянии.

Между параметрами состояния системы для данной массы вещества существует определенная зависимость, называемая уравнением состояния, которое в общем виде для простых систем может быть записано следующим образом:  $f(P, T, V) = 0$

## § 2.2 Основное уравнение МКТ газов для давления.

*Задача МКТ газа: установить связь между макропараметрами идеального газа и некоторыми усредненными микропараметрами составляющих газ, молекул.*

МКТ рассматривает давление газа на стенки сосуда, в котором он находится, как результат воздействия ударов молекул, усредненный по поверхности и времени; количественно давление определяется импульсом, передаваемым молекулами в единицу времени единице площади стенки.

Для вывода основного уравнения МКТ идеального газа представим себе, что в сферическом сосуде радиуса  $R$  находится  $N$  молекул идеального газа (рис. 2.1). Давление газа на стенку сосуда возникает в результате столкновений молекул газа с ней. Рассмотрим движение одной молекулы массой  $m$ . Пусть она, двигаясь прямолинейно со скоростью  $v$ , ударяется о стенку под углом  $\alpha$ , и отскакивает от нее под углом  $\beta$  со скоростью  $v$ . Считая столкновения молекул газа со стенками сосуда абсолютно упругими, имеем, что  $v_x$  и  $v_y$  меняют знак, а  $v_z$  остается неизменной.

Изменение импульса молекулы в проекции на направление  $Ox$  (ось  $x$ ) будет:

$$\Delta p_x = -2mv_x \cos \alpha \quad (2.1)$$

Пусть молекула проходит путь  $2R \cos \alpha$  без столкновений с другими молекулами:

$$t = \frac{2R \cos \alpha}{v} \quad (2.2)$$

Число ударов молекулы о стенку сосуда за время  $t$  равно отношению скорости молекулы  $v$  к пути  $2R \cos \alpha$ , который проходит молекула от одного столкновения со стенкой сосуда до второго:

$$n = \frac{v}{2R \cos \alpha} \quad (2.3)$$

( $n$  – число ударов,  $l = 2R \cos \alpha$  – путь, пройденный молекулой за время  $t$ )

Изменение всех импульсов одной молекулы, передаваемых стенке сосуда за время  $t$ , учитывая (2.1) и (2.3), будет:

$$\Delta p_x = -2mv_x \cos \alpha \cdot \frac{v}{2R \cos \alpha} \quad (2.4)$$

а изменение импульса всех молекул, столкнувшихся с площадью поверхности сосуда  $S$  за время  $t$  будет:

$$\Delta p_x = -2mNv_x \cos \alpha \quad (2.5)$$

и в соответствии с основным законом динамики ((II законом Ньютона) ( $F = \frac{\Delta p}{\Delta t}$  или  $F = \frac{\Delta p}{\Delta t}$ ), т. к. ( $F = \frac{\Delta p}{\Delta t}$ ) равно средней силе  $F_x$ , действующей на площадь  $S$  за время  $t$ :

$$F_x = \frac{\Delta p_x}{t} \quad (2.6)$$

Давление  $P_x$ , с которым молекулы воздействуют на площадь  $S$ , получим, разделив среднюю силу  $F_x$ , т. е. (2.6) на площадь  $S$ , т. е.

$$P_x = \frac{2mNv_x \cos \alpha}{S t} \quad (2.7)$$

где  $V = \frac{4}{3}\pi R^3$  – объем сферического сосуда.

Учтем, что

$$S = 4\pi R^2 \quad (2.8)$$

$n$  – концентрация молекул, т. е. число молекул в единице объема. Тогда перепишем уравнение (2.7) следующим образом:

$$P_x = \frac{2mNv_x \cos \alpha}{S t} \quad (2.9)$$

Так просто бы определилось давление идеального газа, если бы все молекулы двигались с одинаковой скоростью. На самом деле при хаотическом движении скорости молекул различны. Поэтому действительное выражение для определения давления газа отличается от формулы (2.9).

Из общего числа молекул  $N$  какая-то часть их

движется со скоростью  $v_1$

движется со скоростью  $v_2$

движется со скоростью  $v_3$

причем

$$v_1 + v_2 + v_3 = v \quad (2.10)$$

тогда с учетом (2.10) давление, оказываемое всеми молекулами на стенку сосуда:

$$P = \frac{2mN}{3S t} (v_1^2 + v_2^2 + v_3^2) \quad (2.11)$$

Использовать выражение (2.11) для практических целей невозможно, поскольку определить скорости групп молекул сложно. Поэтому вводится среднее значение квадрата скорости молекул газа

$$\overline{v^2} = \frac{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2}{3} \quad (2.12)$$

Корень квадратный из среднего значения квадрата скорости  $\sqrt{\overline{v^2}}$  обозначается  $v_{\text{ср}}$  и называется *средней квадратической скоростью молекулы*.

Уравнение (2.11) с учетом (2.12) примет вид:

$$P = \frac{2mN}{3S t} \overline{v^2} \quad (2.13)$$

(2.13) – основное уравнение МКТ газов для давления (*уравнение Клаузиуса*): *давление идеального газа прямо пропорционально концентрации молекул, массе одной молекулы и среднему значению квадрата скорости поступательного движения молекул при их хаотическом тепловом движении.*

Таким образом, основное уравнение МКТ устанавливает связь между макропараметром  $P$  и микропараметрами (массой молекулы  $m$  и ее скоростью).

Умножим и разделим правую часть (2.14) на 2, получим:

$$P = \frac{2}{3} n m \overline{v^2} \quad (2.14)$$

В (2.14) выражение  $\frac{1}{2} m \overline{v^2}$  – средняя кинетическая энергия поступательного движения одной молекулы.

Обозначим ее

$$\langle E_k \rangle = \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2} \quad (2.15)$$

Произведение  $n \cdot \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2}$  - средняя кинетическая энергия молекул, содержащихся в единице объема. Тогда уравнение Клаузиуса в виде (2.14) звучит: *давление, оказываемое идеальным газом на стенки сосуда, равно  $\frac{2}{3}$  средней кинетической энергии поступательного движения молекул, находящихся в единице объема.*

$$P = \frac{2}{3} n \cdot \langle E_k \rangle \quad (2.16)$$

или с учетом того, что  $n = \frac{N}{V}$  следует:

$$P \cdot V = \frac{2}{3} N \langle E_k \rangle, \quad (2.18)$$

то есть *произведение объема, занимаемого газом, на давление равно двум третям кинетической энергии поступательного движения всех молекул, находящихся в данном объеме.*

### § 2.3. Уравнение Менделеева-Клапейрона (уравнение состояния идеального газа).

Уравнение Менделеева-Клапейрона – наиболее простое уравнение состояния, применимое с определенной степенью точности к реальным газам при низких давлениях и высоких температурах (например, к атмосферному воздуху, продуктам сгорания в газовых двигателях), когда они близки по свойствам к идеальным газам.

Чтобы получить уравнение Менделеева-Клапейрона, используем уравнение (2.14) и учтем, что  $\langle v^2 \rangle = a^2 T$ , а  $n = \frac{N}{V}$ , тогда

$$P \cdot V = \frac{2}{3} \cdot N \cdot \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{2}{3} \cdot N \cdot \underbrace{m_0}_{m} \frac{a^2 \cdot T}{2} = \frac{1}{3} m \cdot a^2 \cdot T, \quad (2.18)$$

где  $a^2$  - коэффициент пропорциональности.

Величина  $a^2$  зависит от химического состава идеального газа. Она обратно пропорциональна молярной массе газа  $M$ :

$$a^2 = \frac{3R}{M}, \quad (2.19)$$

где  $R$  - молярная (универсальная) газовая постоянная  
Из (2.19) и (2.18) имеем:

$$(2.20)$$

(2.20) – уравнение Менделеева-Клапейрона в общем виде или уравнение состояния идеального газа. Было получено в 1834 г. французским физиком и инженером Б. Клапейроном и обобщено в 1874 г. Д. И. Менделеевым для любой массы газа. Данное уравнение связывает параметры одного состояния идеального газа (например, только начального или только конечного).

В (2.20)  $\nu$  - количество молей или количество вещества – отношение числа структурных элементов данного вещества  $N$  к постоянной Авогадро  $N_A$  - числу структурных элементов (атомов) в изотопа  $A$ .

Единица измерения количества вещества в СИ  $\nu$  - это количество вещества, в котором содержится столько же структурных элементов (атомов, молекул, ионов и др.), сколько содержится атомов в изотопа  $A$ .

любого вещества содержит одинаковое число частиц, равное числу, называемому постоянной Авогадро, равной:

Молярная масса – масса  $M$ :

$$M = m \cdot N_A,$$

где  $m$  - масса одной молекулы.

Молярный объем – объем, занимаемый  $\nu$  вещества:

$$(2.21)$$

при нормальных условиях – закон Авогадро.

Для уравнение Менделеева-Клапейрона (2.20) примет вид:

$$(2.22)$$

Из уравнения (2.20) можно определить плотность данного газа при давлении  $P$  и температуре  $T$ :

$$(2.23)$$

Из (2.23) следует, что

$$(2.24)$$

### § 2.4 Универсальная газовая постоянная

Выясним физический смысл  $R$ . Пусть в цилиндре (см. рис. 2.2) с подвижным поршнем заключен газ при температуре  $T$  и давлении  $P$ . Длина цилиндра, занятого газом, равна  $l$ , площадь поршня -  $S$ . Нагреем газ на  $\Delta T$ , т. е. температура газа станет равной  $T + \Delta T$ . Газ расширится, поршень переместится в новое положение, расстояние от дна цилиндра до поршня станет равным  $l + \Delta l$ . Рассчитаем работу расширения газа ( $A = P \cdot \Delta V$ , т. к. поршень может свободно перемещаться)

Таким образом  $R$ , т. е. универсальная газовая постоянная - это работа расширения идеального газа при его изобарическом нагревании на  $\Delta T$ .

Для нахождения численного значения  $R$  используется уравнение Менделеева-Клапейрона (2.22) для нормальных условий  $P = 10^5$  Па,  $T = 273$  К. Откуда следует

### § 2.5 Газовые законы

Используем уравнение  $P \cdot V = \nu R T$ , связывающее параметры одного состояния идеального газа, например, только начального или только конечного)

**I) Закон Бойля-Мариотта** (установлен английским ученым Р. Бойлем в 1662 г., в 1676 г. сформулирован также французским физиком Мариоттом).

Закон Бойля-Мариотта: *для данной массы газа при постоянной температуре произведение объема, занимаемого газом, на его давление, есть величина постоянная.*

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2 \quad (2.25)$$

$$(2.25')$$

Процесс, происходящий при постоянной температуре, называется *изотермическим*. Графически зависимость  $P$  от  $V$  при  $T = const$  описывается *изотермой*. На  $P-V$  диаграмме состояния изотермы,

$$P \frac{1}{V}$$

представляют собой гиперболы, а на  $PT$  и  $VT$ - диаграммах – прямые (рис. 2.3)

**II) Закон Гей-Люссака** (французский ученый) в 1802 г.: для данной массы газа при постоянном давлении отношение объема, занимаемого газом, к абсолютной температуре есть величина постоянная

$$\begin{cases} m = const \\ P = const \end{cases} \Rightarrow \frac{V}{T} = const \quad (2.26)$$

$$\Rightarrow V = const \cdot T$$

$$(2.26')$$

Экспериментально было доказано, что объем при неизменном давлении растет прямо пропорционально с ростом температуры (рис. 2.4), т. е.

$$V = V_0(1 + \alpha_V t)$$

где

$V_0$  - объем газа при  $t_0 = 0^\circ C$

$V$  - объем газа при  $t \neq 0^\circ C$

$\alpha_V$  - термический коэффициент объемного расширения газа.

Процесс, происходящий при постоянном давлении, называется изобарическим. Графически зависимости , и при описываются изобарами. Изобары представлены на рисунке 2.5.

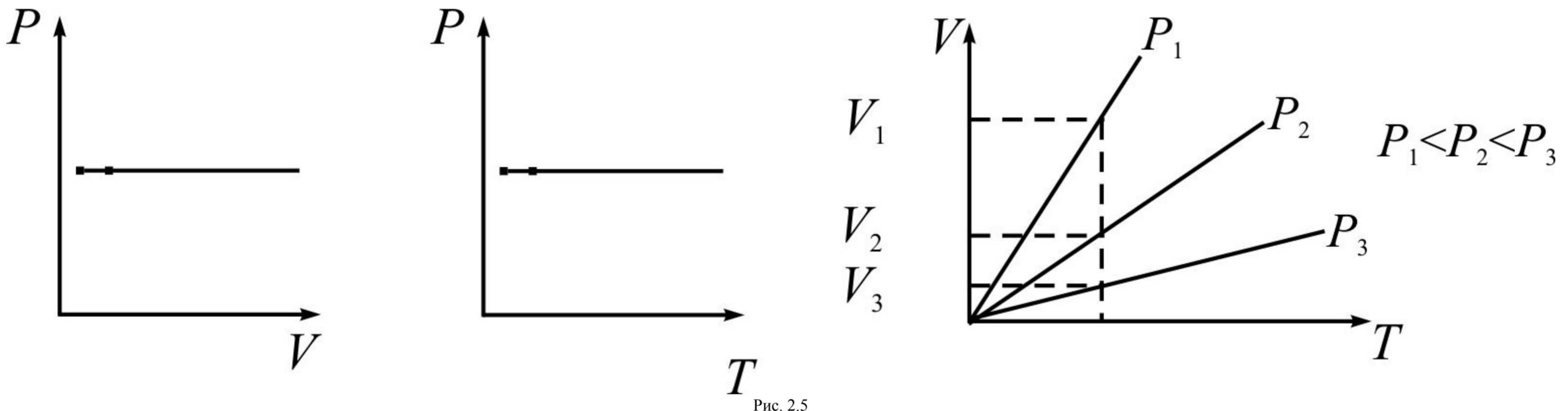


Рис. 2.5

Закон Гей-Люссака для очень низких температур не выполняется, т. к. в действительности всякий реальный газ превратится в жидкость и затвердеет раньше, чем будет достигнута температура

**III) Закон Шарля** (французский ученый и воздухоплаватель) в 1787 г.: для данной массы газа при постоянном объеме отношение давления газа к его абсолютной температуре есть величина постоянная.

$$(2.27)$$

$$(2.27')$$

Экспериментальная зависимость давления газа при постоянном объеме от температуры (рис. 2.6),

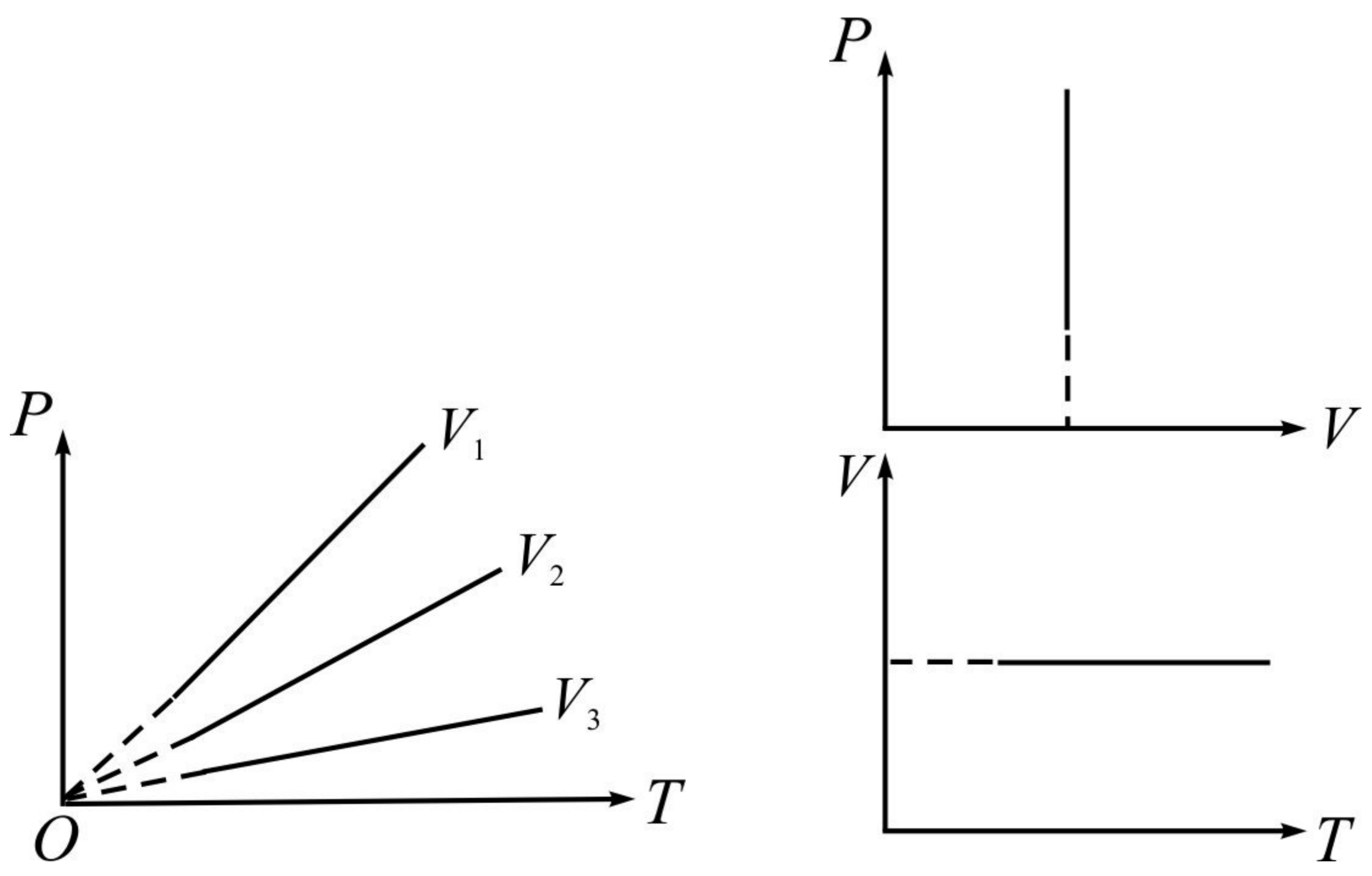
где  $P_1$  - давление газа при  $T_1$ ,  
 $P_2$  - давление газа при  $T_2$ ,  
 $\alpha_P$  - термический коэффициент давления газа.

Позволяет изготовить газовый термометр и определить с его помощью новую шкалу температур – абсолютную шкалу, или шкалу Кельвина: , .  
 Для разреженного газа, который можно рассматривать как идеальный газ

Точку можно принять за начало отсчета (нуль) новой шкалы температур, называемой абсолютной шкалой (или шкалой Кельвина или термодинамической шкалой). Температура, отсчитываемая по абсолютной шкале, называется абсолютной или термодинамической температурой; нуль этой шкалы называется абсолютным нулем.

Абсолютная температура связывается с температурой , измеряемой по шкале Цельсия, формулой:

Процесс, происходящий при постоянном объеме, называется изохорическим. Графически зависимости , и при описываются изобарами. Изобары представлены на рисунке 2.7.



**IV) Объединенный закон Бойля-Мариотта – Гей-Люссака и Шарля.**

В случае, если газ переходит из состояния 1, которое характеризуется параметрами  $P_1, V_1, T_1$  в состояние 2 с параметрами  $P_2, V_2, T_2$ , причем  $m = const$ , то можно доказать, что так как

$$\begin{cases} P_1 V_1 = \frac{m}{\mu} R T_1 \\ P_2 V_2 = \frac{m}{\mu} R T_2 \end{cases}$$

то

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad (2.28)$$

или

$$\frac{PV}{T} = const \quad (2.28')$$

при  $m = const$ , т. е. произведение давления газа на его объем, деленное на абсолютную температуру для данной массы газа, есть величина постоянная.

Законы для идеальных газов можно применять к достаточно разреженным газам. Атмосферный воздух при нормальных условиях мало отличается от идеального газа.